

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 15 日 (15.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/005182 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B82B 1/00 // 3:00 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008369 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木島 剛 (KI-JIMA, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒889-2153 宮崎県 宮崎市学園木花台南 2 丁目 1 7 番 1 2 号 Miyazaki (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 1 日 (01.07.2003) (74) 代理人: 村田 幸雄, 外 (MURATA, Yukio et al.); 〒103-0027 東京都中央区日本橋 3 丁目 2 番 1 1 号 北八重洲ビル 3 階 東京知財事務所 Tokyo (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.
(26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
(30) 優先権データ: 特願2002-194693 2002 年 7 月 3 日 (03.07.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: NOBLE METAL NANOTUBE AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 貴金属ナノチューブ及びその製造方法



(57) Abstract: A noble metal nanotube which has a skeleton comprising (1) a single noble metal element of gold (Au), silver (Ag), platinum (Pt), palladium (Pd), rhodium (Rh) or iridium (Ir), or (2) a mixture in an arbitrary ratio of two or more of the noble metal elements consisting of the above elements and ruthenium (Ru) or (3) a mixture in an arbitrary ratio of two or more of the metal elements consisting of the above noble metal elements and a base metal element, and has the form of a tube having an outer diameter of about 5 to 7 nm, an inner diameter of about 2 to 4 nm, a thickness of about 1 to 2 nm and a length of 10 nm or more; and a method for preparing the nanotube which comprises providing a mixture of a noble metal component and a molecular structure formed by admixing a nonionic or ionic surfactant having a hydrophilic moiety of a relatively small size with a nonionic surfactant having a hydrophilic moiety of a relatively large size, and subjecting the mixture to a reaction which reduces the noble metal component.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/005182 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

貴金属元素が基本骨格となったナノチューブを提供するものである。

その構成は、(1) 貴金属元素である金 (Au)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir) の各単一金属元素による骨格、あるいはこれにさらに(2) ルテニウム (Ru) を加えた任意割合で混和してなる貴金属元素による骨格、及び(3) さらに卑金属元素を任意の割合で混和した骨格が構成され、外径約 5 ~ 7 nm、内径約 2 ~ 4 nm、厚さ約 1 ~ 2 nm、長さ 10 nm 以上のチューブ状形態を有する。

その製法は、親水部サイズの比較的小さい非イオン界面活性剤又はイオン性界面活性剤と、親水部サイズの比較的大きい部類の非イオン界面活性剤の2成分を混和してできる分子組織に、予め加えられた貴金属成分を還元する反応による。

明 細 書

貴金属ナノチューブ及びその製造方法

技術分野

本発明は、貴金属元素の化学的、電気化学的及び磁気的特性を利用した燃料電池用触媒、自動車排ガス処理用触媒等の産業及び環境分野における各種化学反応に対する触媒、電気分解用電極等の各種電気化学反応に対する電極、温度、圧力、ガスセンサ素子等のフォトニクス・エレクトロニクス・情報技術用基礎素材又は機能素子、電子機器製造用等のペースト、電子部品用の電気抵抗体、永久磁石、マイクロリアクター構成部材、物質貯蔵材料などとして使用される貴金属元素を主成分とする新規なナノチューブ状金属及びその製造方法に関する。

背景技術

貴金属元素は、その優れた加工性、耐熱性、耐酸化性、耐食性、電気化学特性、及びそのd電子に起因する特異な磁性や分光学的及び化学的性質を有し、従来より、装飾用材料、るつぼ等の理化学器具用材料、熱電対や電気接点材料等の電気工業用材料、ペースト等の電子工業用材料、触媒、不溶解性電極、高性能磁石などとして広く用いられてきた。これらの機能やその性能は、例えば触媒特性に見られるように、母体の組成、構造に敏感に依存することが知られている。また、最近、ナノ構造体に注目、関心が高まっており、金属元素もしくは金属イオンを含む組成物をナノ構造体と呼ばれる、分子スケール又はナノメートル程度のドット、ロット、ワイヤ、あるいはチューブ状微細組織に分割すると、量子効果を含めた微細構造特有の触媒特性や電気化学特性、磁気特性などの機能を特異的に発現することが予測されている〔川

合知二監修、「ナノテクノロジーのすべて」第2-4章、工業調査会編（2001）；日経サイエンス、12月号、16-94（2001）。

ナノメートルスケールのハニカム状又は3次元網目状の細孔を有するポーラス材料については、1992年にMobi J社が界面活性剤を鋳型として2~8nmのハニカム状メソ細孔を有するメソポーラスシリカを創製することに成功した〔C. T. Kresgeほか4名、Nature、359、p. 710~712（1992）〕。その後、同様の手法により、シリカ以外の種々の金属酸化物や硫化物を骨格成分とする多種類のメソ多孔体が相次いで合成された〔木島剛ほか1名、J. Soc. Inorg. Mater、8、p. 3~16（2001）〕。この間、本発明者を含めた研究者グループも、ドデシル硫酸イオンを鋳型として、尿素を用いる均一沈殿法により生成した複合体を作製し、ついで鋳型イオンを酢酸イオンで交換することにより六方構造型希土類酸化物メソ多孔体を得ている〔M. Yadaほか3名、Inorg. Chem、37、6470-75（1998）、Angew. Chem. Int. Ed、38、3506~09（1999）〕。

さらに、キャパシタ等への応用を目指したメソポーラス金属の製造が、同様な鋳型合成の手法を用いて行われた〔福島喜章、セラミックス36、917-919（2001）〕。まず、非イオン性界面活性剤のミセルを鋳型として、塩化白金酸をヒドラジン等で還元することにより3nm程度の細孔径をもつ粒状のメソポーラス白金〔G. S. Attardほか4名、Angew. Chem. Int. Ed、36、1315-1317（1997）〕が合成され、さらに金属塩と界面活性剤とのミセル液晶を電着することにより膜状のメソポーラス白金〔G. S. Attardほか5名、Science、278、838-840（1997）〕とスズ〔A. H. Whiteheadほか3名、Chem. Comm、331-332（1999）〕も作製さ

れた。アルミニウム陽極酸化膜を鋳型として約70nmの細孔径をもつメソポーラス白金及び金(Au)〔H. Masudaほか1名、Science、268、1466-1468(1995)〕、ポリスチレンラテックスを鋳型としてポーラス金(Au)〔O. D. Velevほか3名、Nature、401、548(1999)〕が得られている。また、超臨界CO₂を溶媒とし、黒鉛結晶子を鋳型とする方法により47m²/gの比表面積をもつメソポーラス白金も合成された〔H. Wakayamaほか1名、Chem. Comm、391-392(1999)〕。

一方、その構造体が、外径が数nm～数百nm、内径が十分の数nm～数十nmの中空管状の形態をもつ粒子は、ナノチューブと呼ばれ、天然にもこのような構造体が産出していることが知られている。クリソタイル、イモゴライト等の珪酸塩鉱物がその例であり、ナノチューブ構造を有してなるものであることが報告されている。

人工の無機ナノチューブの最初の例は1991年にアーク電極の析出物として発見されたカーボンナノチューブである〔S. Iijima、Nature、364、p. 56-58(1991)〕。以後、同様な高温反応により窒化ホウ素やB-C-Nなどの窒化物〔E. J. M. Hamiltonほか5名、Science、260、p. 659(1993)〕、硫化タングステン〔R. Tenneほか3名、Nature 360、p. 444(1992)〕や硫化モリブデン〔Y. Feldman、Science、267、p. 222(1995)〕などの硫化物系ナノチューブの合成例が報告されている。

さらに、最近、前述した鋳型合成法が無機ナノチューブの合成にも応用され、酸化バナジウム〔M. E. Spahrほか5名、Angew. Chem. Int. Ed、37、p. 1263-65(1998)〕、シリカ〔M. A

dachiほか2名、Langmuir、15、7097(1999))、チタニア〔H. Imaiほか4名、J. Mater. Chem、9、2971、(1999)〕などの酸化物系ナノチューブが相次いで報告されている。本発明者を含む研究グループにおいても最近、上述したドデシル硫酸イオンを鋳型として尿素を用いる均一沈殿法の反応条件を拡張適用することにより、希土類酸化物ナノチューブの合成に成功している〔M. Yadaほか4名、Adv. Mater、14、309~313(2002)〕。

貴金属については、飛跡エッチング法多孔質化によって得られたポリカーボネート膜フィルタを鋳型として、二段階の無電解メッキ反応により膜を貫通した金属チューブを形成する方法がC. R. Martinらによって開発され〔C. R. Martin、Science、266、1961~1966(1994)；S. B. Leeほか1名、Chem. Mater、13、3236~3244(2001)〕、約1nm以上のほぼ均一な内径を有する金ナノチューブが得られている〔C. R. Martinほか3名、J. Phys. Chem. B、105、p. 11925~11934(2001)；K. B. Jirageほか2名、Anal. Chem、71、4913~4918(1999)〕。また、同様な方法により厚さ4~5nmのパラジウムナノチューブが作製されている〔V. Badriほか1名、Int. J. Hydrogen Energy、25、249~253(2000)〕。このように、Martinらの方法を用いると、鋳型となる高分子膜の細孔径(10nm以上)に相当する外径を持ち、肉厚が数nm以上の金属ナノチューブが得られる。しかしこの種の方法によりこれまでに得られたとの報告がなされている金属ナノチューブは金とパラジウムの2例でしかなく、しかもその得られた金属ナノチューブの構造については前記記載からして、高分子膜の細孔径(10nm以上)によって規定され、該細孔径(10nm以上)に相当する10nm以上の外径を持ち、肉厚が数nm以上のものでしかない。

すなわち、そこには、本件発明で規定した、外径約5～7 nm、内径約2～4 nm、厚さ1～2 nm、長さ10 nm以上、とする要件事項については全く示唆するところがなく、その構造は本質的に異なるものである。

一方、貴金属本来の触媒としての活性や電極としての性能を最高度に発揮させ、かつ使用量の低減を図るには、ナノ構造体に関する従来知見〔M. Ichikawa、Platinum Metals Rev、44、3～14（2000）〕から容易に類推されるように、ナノチューブサイズを少なくとも内径2～3 nm、肉厚2 nm以下程度の微細構造にすることが望ましい。しかしながら、Martinらの方法によりこれを達成することは困難であり、事実、そのような薄型の金属ナノチューブはこれまで報告されていない。さらに、貴金属に関するその他の従来技術は、ナノメートルスケールのハニカム状又は3次元網目状の細孔を有する粒状又は膜状のポーラス金属のほかは、球状もしくは不定形の超微粒子を提供するに留まっている。

本発明は、以上、従来技術について紹介、列挙したナノチューブに関する多岐にわたる研究報告、先行技術を念頭に置きつつ、これらとは異なる新規な組成、新規なサイズ、新規な物性を有するナノチューブを提供しようというものである。特に、その骨格を貴金属元素単体、又は貴金属元素を含む複数の金属元素が混和した組織で構成し、しかもその形状を内径2～3 nm、肉厚1.5 nm以下の極めて薄型のナノチューブ状とすることにより、貴金属元素を含む新規な組成と組織及び構成元素に起因する優れた性質を有するナノチューブを提供し、これにより、貴金属元素特有の耐酸化性、耐食性、電気化学特性、触媒特性を有し、かつその電子構造と骨格形状に由来する化学的、磁氣的、光学的に優れた機能の特異的に発現させてなるナノチューブを提供しようというものである。また、これによって、化学、電子、情報、環境、バイオ分野の技術革新に寄与する新規素材を提供しようとするもので

ある。

上記従来技術に示した先行技術に開示された中、Martinらによるポリカーボネート膜フィルタを鋳型とする無電解メッキ法のほかに、貴金属ナノチューブに類縁する報告例として粒状のメソポーラス白金〔上記G. S. Attardほか4名、Angew. Chem. Int. Ed、36、1315～1317（1997）〕及び膜状のメソポーラス白金〔上記G. S. Attardほか5名、Science、278、838～840（1997）〕の2例があり、これらは非イオン性界面活性剤のミセルを鋳型として塩化白金酸をヒドラジン等で還元するか、あるいは金属塩と界面活性剤とのミセル液晶を電着することにより、3nm程度の細孔径を有するポーラス貴金属として得られているが、そこには、外径が数nm～数百nm、内径が十分の数nm～数十nmの中空管状の形態をもつ粒子であるナノチューブと貴金属をその基本骨格として導入することないしは導入しうることについては、全く開示、言及がない。

またこの点は、その余の先行文献においても同様である。

これらの事実は、シリカ系、ジルコニア系等の金属酸化物ナノチューブが、同じ骨格成分からなるナノポーラス構造体の鋳型合成と類縁する合成方法によって創製されていることを考慮すると、貴金属ナノチューブの実現には合成手法のさらなるブレークスルーが必要であることを示唆している。一方、親水基構造の異なる2種類以上の界面活性剤を混合すると、単独系に比べて表面張力や臨界ミセル濃度（CMC）が低下して、乳化性や起泡性が向上するなどの相乗効果を発現することはすでによく知られており、洗剤等の実用材料に利用されている〔妹尾学ほか1名、界面活性剤の化学と応用、大日本図書、第4章（1995）〕。

しかし、このような複合効果を鋳型合成に応用した例はまだなく、界面活

性剤を鋳型とするナノポーラス材料及び無機ナノチューブの合成においては、いずれも単一の界面活性剤が鋳型成分として用いられてきている。これに対して発明者を含めた研究グループにおいては、最近、非イオン性界面活性剤と陽イオン界面活性剤を混合して得られるネマチック液晶相を反応場とすることにより、直径1 μm 程度のワイヤ状臭化銀と酸化スズが得られることを見出し、複合界面活性剤系がナノ構造体の合成に有効であるとの知見を得た〔T. K i j i m aほか3名、L a n g m u i r、(2002)印刷中〕。

発明の開示

そこで、発明者は、複合界面活性剤系を基礎とする鋳型合成法により、貴金属ナノチューブの創製を実現すべく、用いる金属源と界面活性剤の種類ならびに反応条件についてさらに鋭意研究を進めた結果、親水部サイズの比較的小さい非イオン界面活性剤又はイオン性界面活性剤と親水部サイズの比較的大きい部類の非イオン界面活性剤の2成分を混和してできる分子組織に予め加えられた貴金属成分を還元する反応により貴金属を骨格とするナノチューブ状粒子が成長することを究明した。

すなわち、本発明者等は、鋭意研究をした結果、前示課題を以下に記載する技術的構成が講じられた発明によって解決、達成することに成功したものである。

すなわち、第1の発明は、(1) 貴金属元素である金(Au)、銀(Ag)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、の各単一金属元素によってその骨格が構成され、かつ外径約5~7 nm、内径約2~4 nm、厚さ約1~2 nm、長さ10 nm以上のチューブ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノチューブである。

ここに示した貴金属ナノチューブは、以下(2)ないし(3)に記載する

貴金属ナノチューブに対して基本的な骨格構造のナノチューブ化合物であり、以下（２）ないし（３）に記載する各貴金属ナノチューブは、（１）記載の貴金属ナノチューブから派生したものといえる。

すなわち、（２）ないし（３）は、（１）の貴金属ナノチューブに対して、その骨格が（１）に記載された貴金属元素とルテニウム（Ru）よりなる群から選択された二種以上の元素、あるいは（１）に記載された貴金属元素とルテニウム（Ru）よりなる群から選択された一種以上の元素とニッケル（Ni）等の卑金属元素よりなる群から選択された一種以上の元素が、各々任意の割合で混和した組織で置換した構造のものである。

すなわち、第２の発明は、（２）貴金属元素である金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ外径約５～７nm、内径約２～４nm、厚さ１～２nm、長さ１０nm以上のチューブ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノチューブである。

また、第３の発明は、（３）貴金属元素である金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）よりなる群から選択された一種以上の元素とNi等の卑金属元素よりなる群から選択された一種以上の元素を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ外径約５～７nm、内径約２～４nm、厚さ約１～２nm、長さ１０nm以上のチューブ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノチューブである。

以下、第４ないし第６の発明は、前記第１ないし第３の発明の希土類酸化物の製造方法を提示するものである。

すなわち、第4の発明は、(4) 貴金属元素である金 (Au)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir) の硝酸塩、塩化物、塩化金属酸等の貴金属塩又は貴金属錯化合物よりなる群から選択された一種類の金属塩又は金属錯化合物、ノナエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機硫黄酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等のアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーよりなる群から選択された二種類の非イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤一種とイオン性界面活性剤一種の合わせて二種類の界面活性剤、及び水からなる反応混合物、又はこれに硝酸等の酸とドデシルアルコール等のアルコール類もしくはそのいずれか一方を加えた反応混合物を調製し、次いでこの反応混合物にヒドラジン等の還元剤を添加するか又は光を照射して反応させることにより、貴金属元素である金 (Au)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir) の各単一金属元素によってその骨格が構成され、かつ外径約5~7 nm、内径約2~4 nm、厚さ約1~2 nm、長さ10 nm以上のチューブ状形態を有する貴金属ナノチューブを生成し、回収することを特徴とする前記(1)項に記載の貴金属ナノチューブの製造方法である。

第5の発明は、(5) 貴金属元素である金 (Au)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru) の硝酸塩、塩化物、塩化金属酸等の貴金属塩又は貴金属錯化合物よりなる群から選択された二種類の金属塩又は金属錯化合物、ノナエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエ

ーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機硫黄酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等のアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーよりなる群から選択された二種類の非イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤一種とイオン性界面活性剤一種の合わせて二種類の界面活性剤、及び水からなる反応混合物、又はこれに硝酸等の酸とドデシルアルコール等のアルコール類もしくはそのいずれか一方を加えた反応混合物を調製し、次いでこの反応混合物にヒドラジン等の還元剤を添加するか又は光を照射して反応させることにより、貴金属元素である金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ外径約5～7 nm、内径約2～4 nm、厚さ約1～2 nm、長さ10 nm以上のチューブ状形態を有する貴金属ナノチューブを生成し、回収することを特徴とする前記（2）項に記載の貴金属ナノチューブの製造方法である。

第6の発明は、（6）貴金属元素である金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）の硝酸塩、塩化物、塩化金属酸等の貴金属塩又は貴金属錯化合物よりなる群から選択された一種以上の金属塩又は金属錯化合物、ニッケル（Ni）等の卑金属元素よりなる群から選択された一種以上の元素の硝酸塩、塩化物等の金属塩よりなる群から選択された一種以上の卑金属塩、ノナエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機硫黄酸塩、ヘキサデシ

ルトリメチルアンモニウムブロミド等のアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーよりなる群から選択された二種類の非イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤一種とイオン性界面活性剤一種の合わせて二種類の界面活性剤、及び水からなる反応混合物、又はこれに硝酸等の酸とドデシルアルコール等のアルコール類もしくはそのいずれか一方を加えた反応混合物を調製し、次いでこの反応混合物にヒドラジン等の還元剤を添加するか又は光を照射して反応させることにより、貴金属元素である金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）よりなる群から選択された一種以上の元素とニッケル（Ni）等の卑貴金属元素よりなる群から選択された一種以上の元素を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ外径約5～7 nm、内径約2～4 nm、厚さ約1～2 nm、長さ10 nm以上のチューブ状形態を有する貴金属ナノチューブを生成し、回収することを特徴とする前記（3）項に記載の貴金属ナノチューブの製造方法である。

また、以下、第7ないし第15の発明は、第1から第3の発明の貴金属ナノチューブの用途発明を提示しているものである。

すなわち、第7の発明は、（7）前記（1）～（3）に記載する貴金属ナノチューブを何れか一種又は2種以上を含んで成り、その物性に基づいた用途に使用することを特徴とする機能性材料、によって構成されるものである。

第8の発明は、（8）その用途が専ら燃料電池用、自動車排ガス用等の触媒として供され、使用されることを特徴とする前記（7）項に記載の機能性材料、によって構成されるものである。

第 9 の発明は、(9) その用途が専ら電気分解用等の電極として供され、使用されることを特徴とする前記 (7) 項に記載の機能性材料、によって構成される。

第 1 0 の発明は、(1 0) その用途が専ら温度、圧力、湿度、結露、流量、風速、光、ガス、酸素濃度、又は変位を検出あるいは測定するセンサ、もしくは形状記憶センサとして供され、使用されることを特徴とする前記 (7) 項に記載の機能性材料、によって構成されるものである。

第 1 1 の発明は、(1 1) その用途が専らペーストとして供され、使用されることを特徴とする前記 (7) 項に記載の機能性材料、によって構成される。

第 1 2 の発明は、(1 2) その用途が専ら電気配線材、電気抵抗体、又はキャパシタとして供され、使用されることを特徴とする前記 (7) 項に記載の機能性材料。

第 1 3 の発明は、(1 3) その用途が専ら永久磁石として供され、使用されることを特徴とする前記 (7) 項に記載の機能性材料。

第 1 4 の発明は、(1 4) その用途が専らマイクロリアクター構成部材として供され、使用されることを特徴とする前記 (7) 項に記載の機能性材料。

第 1 5 の発明は、(1 5) その用途が専ら物質貯蔵材料として供され、使用されることを特徴とする前記 (7) 項に記載の機能性材料である。

図面の簡単な説明

第1図は本発明のナノチューブの透過型電子顕微鏡による観察図であり、(A)は実施例1で得られた白金ナノチューブの透過型電子顕微鏡による観察図、(B)は実施例2で得られたパラジウムナノチューブの透過型電子顕微鏡による観察図、(C)は実施例3で得られた銀ナノチューブの透過型電子顕微鏡による観察図である。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、以上の特徴を持つものであるが、以下実施例を添付した図面に基づき、具体的に説明する。ただし、これらの実施例は、あくまでも本発明の一つの態様を開示するものであり、決して本発明を限定する趣旨ではない。すなわち、本発明のねらいとするところは貴金属元素を主要成分として組織された肉薄の金属ナノチューブを提供するところにあることは、前述したとおりである。その含有成分と構造は、一種以上の貴金属元素、又はこれを主成分とし卑金属元素を副成分とする骨格から成る特定寸法のナノチューブであり、その構成する成分は、主要成分、副成分自体に関しても、組成的に多様な組み合わせを許容するものであることに加え、アマルガム化等の操作によって骨格組織中に容易に他の金属元素が導入されることから、実に多様な組み合わせを含むものである。

また、製造方法の骨子は、少なくとも2種類の界面活性剤と金属塩の水溶液とを適切な条件で混合することによって得られる構造を鋳型として金属塩を還元することによって特定寸法のナノチューブを誘導するというものであり、鋳型を構築するための最適温度や混合条件も対象とする金属種や用いる界面活性剤の特性によって多様に変化する。対して、実施例は、本発明に対して、あくまでもその一態様例を示すものにすぎず、本発明を構成する金属種や製造方法もこの実施例によって限定されるべきではない。

図1 (A)、(B)、(C)は、本発明の貴金属ナノチューブの透過形電子顕微鏡による観察写真であり、これによると、本発明の貴金属組織は極肉薄で中空のチューブ状構造を呈していることが観察される。

実施例

実施例1：

試験管に秤り取った塩化白金酸 (H_2PtCl_6) の水溶液にノナエチレングリコールモノデシルエーテル (C_{12}EO_9) を滴下し、 60°C に昇温した。ついでポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノステアレート (tween 60；和光純薬工業 (株) 製、商品名) を加えて 60°C の湯浴で3分間振とうした後、 25°C の空気恒温槽中に2分間放置する操作を3回繰り返した。

25°C でさらに20分間放置し、仕込みモル比 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 : \text{C}_{12}\text{EO}_9 : \text{tween 60} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1 : 60$ の反応混合物を調製した。同温度でこの反応混合物に塩化白金酸の16倍モル量のヒドラジンを滴下し、そのまま24時間反応させた。析出した微細な固相を遠心分離後、水洗、ついでエタノール洗浄し、乾燥して黒色粉末を得た。

透過型電子顕微鏡による観察により、この粉末は、その主生成物が外径約6nm、内径約3nm、厚さ約1.5nmのチューブ状粒子であることが確認された〔図1 (A)〕。

実施例2：

試験管に秤り取った塩化パラジウム (PdCl_2) の水溶液にノナエチレングリコールモノデシルエーテル (C_{12}EO_9) を滴下し、 60°C に昇温した。ついでポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノステアレート (tween 60；和光純薬工業 (株) 製、商品名) を加え、 60°C の湯浴で15分間振とうした後、 25°C まで冷却し、その温度に20分間放置することにより、仕込みモル比 $\text{PdCl}_2 : \text{C}_{12}\text{EO}_9 : \text{tween 60} : \text{H}_2\text{O} =$

1 : 1 : 1 : 60 の反応混合物を調製した。同温度でこの反応混合物に塩化パラジウムの16倍モル量のヒドラジンを滴下し、そのまま24時間反応させた。

析出した微細な固相を遠心分離後、水洗、ついでエタノール洗浄し、乾燥して黒色粉末を得た。

透過型電子顕微鏡による観察により、この粉末は、その主生成物が外径約6nm、内径約3nm、厚さ約1.5nmのチューブ状粒子であることが確認された〔図1(B)〕。

実施例3：

試験管に秤り取った硝酸銀 (AgNO_3) の0.056M硝酸水溶液にドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を加えて60℃に昇温し、均一な溶液を得た。ついでポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノステアレート (Tween 60; 和光純薬工業 (株) 製、商品名) を加えて10分間程度振とう操作を行った後、25℃まで冷却し、仕込みモル比 AgNO_3 : SDS : Tween 60 : H_2O (0.056M HNO_3) = 1 : 1 : 1 : 60 の反応混合物を調製した。同温度でこの反応混合物に硝酸銀の16倍モル量のヒドラジンを滴下し、そのまま24時間反応させた。析出した微細な固相を遠心分離後、水洗、ついでエタノール洗浄し、乾燥して灰色粉末を得た。

透過型電子顕微鏡による観察により、この粉末は、外径7nm、内径4nm、厚さ約1nmのチューブ状粒子を含んでいることが確認された〔図1(C)〕。

本発明は、以上の実施例に加え、多岐にわたる実験例を積み重ね、得られたデータを整理した結果、前記(1)に記載する貴金属ナノチューブであることが確認されたものである。そして、この(1)の貴金属ナノチューブからは、さらに(2)ないし(3)の貴金属ナノチューブが派生しうることが

明らかとなったものである。

そしてその結果、本発明は、ナノチューブ成分として貴金属元素を使用していることから、冒頭でも言及し、各種文献にも報告されていることから明らかのように、貴金属元素特有の電子構造に起因して耐酸化性、耐食性、電気化学特性、触媒特性等の諸機能が発現し、しかも極肉薄でナノチューブ構造を有していることから、極めて新規な貴金属元素単体、あるいは合金、金属間化合物等の貴金属元素化合物を提供するものであり、今後、各種技術分野において優れた機能材料として役立つものと大いに期待しうるものである。

何れにしても、本発明は、貴金属元素を有する特定の中空状態のナノチューブ化合物を開発し、得ることに成功したものであり、その意義は極めて大であると確信する。その詳細な物性や、諸特性及び各種技術分野における作用効果に関する具体的データ等の開示、及びこれに関連して誘導される新たな技術的可能性、発展性等の研究開発は、今後の研究に待つところ大であり、委ねられているものであるが、その組成とナノチューブ構造からして、諸分野において優れた作用効果を奏しうることの可能性は極めて甚大である。

すなわち、貴金属体の特異な形状と極肉薄で比表面積に起因する優れた触媒特性、電気化学反应用電極特性、各種センサ特性、抵抗・磁気特性、マイクロリアクター機能、特定分子に対する選択的吸着特性等の各種有用な機能を有し、これら有用機能の発現によって燃料電池用触媒、自動車排ガス処理用触媒、石油化学用触媒、フォトニクス・エレクトロニクス・情報技術用基礎素材・機能素子など工業的にも環境保全上極めて重要な各種用途に供することのできるナノチューブ構造体を得ることに成功したものである。

ここに、この貴金属ナノチューブの製造方法は、前記実施例で具体的、個別的に開示したところであるが、これを、反応混合物の調製から実施する場合の製造方法における反応条件について言及、要約すると、以下の通りである。

先ず、その製造方法は、①金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムの硝酸塩、塩化物、塩化金属酸等よりなる群から選択された一種以上の貴金属塩又は貴金属錯化合物、ノナエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機硫黄酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等のアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーよりなる群から選択された二種類の非イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤一種とイオン性界面活性剤一種の合わせて二種類の界面活性剤、及び水からなる反応混合物、又はこれに硝酸等の酸とドデシルアルコール等のアルコール類もしくはそのいずれか一方を加えた反応混合物を調製する（特許請求の範囲第1項、及び第4項）か、又は②これら反応混合物に予めさらに別種の貴金属塩あるいは貴金属錯化合物もしくは卑金属塩を所定量添加（特許請求の範囲第2、3項、及び第5、6項）した後、次いでこの反応混合物にヒドラジン等の還元剤を添加するか又は光を照射して反応させることにより製造する方法に大別される。

その反応条件は、これを例示的に要約すると、以下の通りである。

すなわち、白金あるいはパラジウムを貴金属成分とするナノチューブに基づき説明する。このナノチューブを反応混合物の調製から、最終生成物を得るまでの間の反応操作、反応条件を具体的、例示的に開示すると、まず、そ

の反応混合物を調製する段階においては各必要成分の混合モル比を、塩化白金酸又は塩化パラジウム 1 モルに対し、第 1 の界面活性剤であるノナエチレングリコールドデシルエーテルを 1 ～ 3 モル好ましくは 1 モル、水を 40 から 80 モル好ましくは 60 モルを加えることにより所定のモル比組成となるように配合し、60 ～ 70℃で 1 時間振とう混合すること、次いで第 2 の界面活性剤であるポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノステアレート(Tween 60; 和光純薬工業(株)製、商品名)を 1 ～ 3 モル好ましくは 1 モル加えて 2 ～ 30 分間振りまぜ、そのまま直接、もしくは 60℃の湯浴で 2 ～ 10 分間振とうした後 0 ～ 30℃好ましくは 10 ～ 25℃で 2 ～ 3 分間放置する操作を 1 ～ 10 回好ましくは 3 ～ 4 回繰り返した後、10 ～ 30℃好ましくは 20 ～ 25℃まで十分冷却して、ヒドラジンを塩化白金酸 1 モル当たり 1 ～ 30 モル好ましくは 10 ～ 20 モル滴下し、その温度で 24 時間保持することにより製造する。

以上は、白金、パラジウム及び銀元素のナノチューブを得る際の反応操作と反応条件について説明したが、それ以外の貴金属元素のナノチューブにおいても前示した反応操作、反応条件と同様の手順ないしはこれに準じた操作条件によって実施される。

すなわち、反応混合物の各モル比設定を極力一定のモル比範囲に調整すること、最終生成物を得るまでの間には、反応混合物中の界面活性剤の混合操作は、比較的穏和な温度条件 60 ～ 70℃の下で、第 1 の界面活性剤を混合する段階と第 2 の界面活性剤を混合する段階の 2 段階に分けて実施することがまず必要である。

さらに、第 2 段階では反応混合物を適度に振とうした後、直接 25℃又はそれ以下に冷却するか、又は、反応混合物を適度に振とうし、その間、加温操作と冷却操作を数サイクルに亘って繰り返した後、25℃又はそれ以下に冷却するという、各々の反応系に適した反応温度管理を行うことが該ナノチ

チューブ生成物を得るためには肝要である。

ここに、例えば、白金系において、反応混合物を加温する操作を行いながら、これを一旦敢えて冷却操作を行うことがなぜ必要とするかについては、現段階では合理的に説明することは出来ないが、何れにしても、かかる温度サイクルに基づく操作により貴金属ナノチューブが生成し、得られることは確かであり、反応機構の解明を含め、前示疑問に対する合理的説明については現在究明中であり、あるいは、今後の研究に待つところ大である。

なお、上述した例で明らかなように、すべての金属元素において前示した反応条件が一律に同じであるとは言えず、貴金属元素の種類等により、その反応条件を若干異にする場合があることはこの種反応においては当然であると思料される。その場合においても、白金、パラジウム、銀において開示した条件を参考にすることによって、その最適条件を決定することは容易に出来るものである。

すなわち、他の貴金属元素についても、上記例を参考にすることによって、最適条件を事前に実験的に求め、決定しておくことは、当業者ならば当然に行うことであり、本発明を実施する上においては当然の態様であり、かかる態様によるものも含め、これらは本発明の実施態様に含まれる。

上記の反応①により得られた固体生成物を液より分離し、水洗後、さらにアルコールで洗浄し、30～40℃で6～24時間乾燥すると、貴金属元素を骨格成分とするチューブ状物質が得られる。このチューブ状物質は、外径約6nm、内径3nm、厚さ約1.5nm、のチューブ状構造を有することが明らかとなった。

産業上の利用可能性

本発明は、その貴金属ナノチューブが前述のような組成と構造になってい

るため、次のような効果が期待できる。

1) 白金系又は白金・ルテニウム等の白金族合金系ナノチューブを水素と酸素を反応させて電気エネルギーと熱を取り出す燃料電池用触媒として用いた場合、極肉薄で広い比表面積を有するナノ構造効果とチューブ特有の形状効果とが相乗的に作用して、従来の材料に比べて格段に高い触媒効果が発揮し得られ、必要な触媒量の大幅な低減をもたらすことが期待できる。

2) これを自動車排ガス浄化、石油化学、合成ガス製造、医薬・油脂製造等における触媒として用いた場合、前項と同じ理由により触媒効率が格段に上がり、環境の一層の改善、生産プロセスの省エネルギー化等の顕著な効果が期待される。

3) これを電気分解用等の電極として用いた場合、従来の材料に比べて電極表面積の大幅な増大により反応効率の飛躍的な上昇をもたらすことが期待される。

4) これを温度、圧力、湿度、結露、流量、風速、光、ガス、酸素濃度、又は変位を検出あるいは測定するセンサ、もしくは形状記憶センサとして用いた場合、検出精度・感度が格段に向上し、素子の小型化・高性能化が実現される。

5) これをペーストとして用いた場合、従来の材料に比べて焼結温度が格段に低い導電ペースト、抵抗ペースト等を提供することとなる。

6) これを電気配線材、電気抵抗体、又はキャパシタとして用いた場合、従来の材料に比べて格段に微細な電子回路の製作を可能にすることとなる。

7) これを永久磁石として用いた場合、マイクロマシン用等の中空管状超微細磁石を提供することとなる。

8) これをマイクロリアクター構成部材として用いた場合、従来の材料に比べて格段に優れた耐食性、耐酸化性、各種反応に対する優れた触媒性、電気化学特性、あるいは内径2～4 nmより小さい分子やイオンのみがチューブ内部に出入りできるサイズ選択性等を兼ね備えたリアクターが供しえられ

る。

9) これを物質分離材として用いた場合、その内径2～4 nmより小さい分子やイオンのみがチューブ内部に浸入できるため、ノニールフェノール、フタル酸エステル等の内分泌攪乱物質やアミノ酸のような比較的サイズの小さい物質とタンパク質等の高分子量の物質との分離が容易である。また、本チューブ状組成物は磁性をもっているため、磁性をもつ無機あるいは有機物質の選択分離に効果を発揮する等の優れた効果を奏し得るものである。

請 求 の 範 囲

1. 貴金属元素である金 (A u)、銀 (A g)、白金 (P t)、パラジウム (P d)、ロジウム (R h)、イリジウム (I r) の各単一金属元素によってその骨格が構成され、かつ外径約5～7 nm、内径2～4 nm、厚さ約1～2 nm、長さ10 nm以上のチューブ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノチューブ。

2. 貴金属元素である金 (A u)、銀 (A g)、白金 (P t)、パラジウム (P d)、ロジウム (R h)、イリジウム (I r)、ルテニウム (R u) を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ外径約5～7 nm、内径約2～4 nm、厚さ約1～2 nm、長さ10 nm以上のチューブ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノチューブ。

3. 貴金属元素である金 (A u)、銀 (A g)、白金 (P t)、パラジウム (P d)、ロジウム (R h)、イリジウム (I r)、ルテニウム (R u) よりなる群から選択された一種以上の元素と、ニッケル (N i) 等の卑金属元素群から選択された一種以上の元素を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ外径約5～7 nm、内径約2～4 nm、厚さ約1～2 nm、長さ10 nm以上のチューブ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノチューブ。

4. 貴金属元素である金 (A u)、銀 (A g)、白金 (P t)、パラジウム (P d)、ロジウム (R h)、イリジウム (I r) の硝酸塩、塩化物、塩化金属酸等の貴金属塩又は貴金属錯化合物よりなる群から選択された一種類の金属塩又は金属錯化合物、ノナエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エス

テル類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機硫黄酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等のアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーよりなる群から選択された二種類の非イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤一種とイオン性界面活性剤一種の合わせて二種類の界面活性剤、及び水からなる反応混合物、又はこれに硝酸等の酸とドデシルアルコール等のアルコール類もしくはそのいずれか一方を加えた反応混合物を調製し、次いでこの反応混合物にヒドラジン等の還元剤を添加するか又は光を照射して反応させることにより、貴金属元素である金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）の各単一金属元素によってその骨格が構成され、かつ外径約5～7 nm、内径約2～4 nm、厚さ約1～2 nm、長さ10 nm以上のチューブ状形態を有することを特徴とする貴金属ナノチューブを生成し、回収することを特徴とする請求の範囲第1項に記載の貴金属ナノチューブの製造方法。

5. 貴金属元素である金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）の硝酸塩、塩化物、塩化金属酸等の貴金属塩又は貴金属錯化合物よりなる群から選択された二種以上の金属塩又は金属錯化合物、ナノエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機硫黄酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等のアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピ

レンブロックポリマーよりなる群から選択された二種類の非イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤一種とイオン性界面活性剤一種の合わせて二種類の界面活性剤、及び水からなる反応混合物、又はこれに硝酸等の酸とドデシルアルコール等のアルコール類もしくはそのいずれか一方を加えた反応混合物を調製し、次いでこの反応混合物にヒドラジン等の還元剤を添加するか又は光を照射して反応させることにより、貴金属である金 (Au)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru) を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ外径約 5~7 nm、内径約 2~4 nm、厚さ約 1~2 nm、長さ 10 nm 以上のチューブ状形態を有する貴金属ナノチューブを生成し、回収することを特徴とする請求の範囲第 2 項に記載の貴金属ナノチューブの製造方法。

6. 貴金属元素である金 (Au)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、イリジウム (Ir)、ルテニウム (Ru) の硝酸塩、塩化物、塩化金属酸等の貴金属塩又は貴金属錯化合物よりなる群から選択された一種以上の金属塩又は金属錯化合物、ニッケル (Ni) 等の卑金属元素の硝酸塩、塩化物等の金属塩よりなる群から選択された一種以上の卑金属塩、ノナエチレングリコールモノヘキサデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の有機硫黄酸塩、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等のアルキルアンモニウム塩、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーよりなる群から選択された二種類の非イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤の一種とイオン性界面活性剤一種の合わせて二種類の界面活性剤、及び水からなる反応混合

物、又はこれに硝酸等の酸とドデシルアルコール等のアルコール類もしくはそのいずれか一方を加えた反応混合物を調製し、次いでこの反応化合物にヒドラジン等の還元剤を添加するか又は光を照射して反応させることにより、貴金属元素である金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）よりなる群から選択された一種以上の元素とニッケル（Ni）等の卑金属元素よりなる群から選択された一種以上の卑金属を任意の割合で混和した組織によってその骨格が構成され、かつ外径約5～7 nm、内径約2～4 nm、厚さ約1～2 nm、長さ10 nm以上のチューブ状形態を有する貴金属ナノチューブを生成し、回収することを特徴とする請求の範囲第3項に記載の貴金属ナノチューブの製造方法。

7. 請求の範囲第1項～第3項に記載する貴金属ナノチューブを何れか一種又は2種以上含んで成り、その物性に基づいた用途に使用することを特徴とする機能性材料。

8. その用途が専ら燃料電池用、自動車排ガス用等の触媒として供され、使用されることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の機能性材料。

9. その用途が専ら電気分解用等の電極として供され、使用されることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の機能性材料。

10. その用途が専ら温度、圧力、湿度、結露、流量、風速、光、ガス、酸素濃度、又は変位を検出あるいは測定するセンサ、もしくは形状記憶センサとして供され、使用されることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の機能性材料。

11. その用途が専らペーストとして供され、使用されることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の機能性材料。

12. その用途が専ら電気配線材、電気抵抗体、又はキャパシタとして供され、使用されることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の機能性材料。

13. その用途が専ら永久磁石として供され、使用されることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の機能性材料。

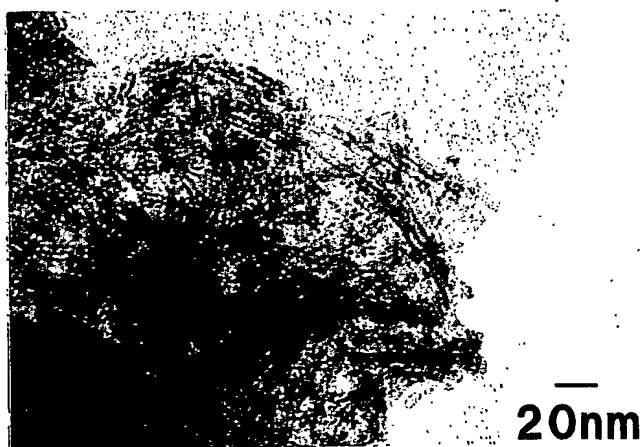
14. その用途が専らマイクロリアクター構成部材として供され、使用されることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の機能性材料。

15. その用途が専ら物質貯蔵材料として供され、使用されることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の機能性材料。

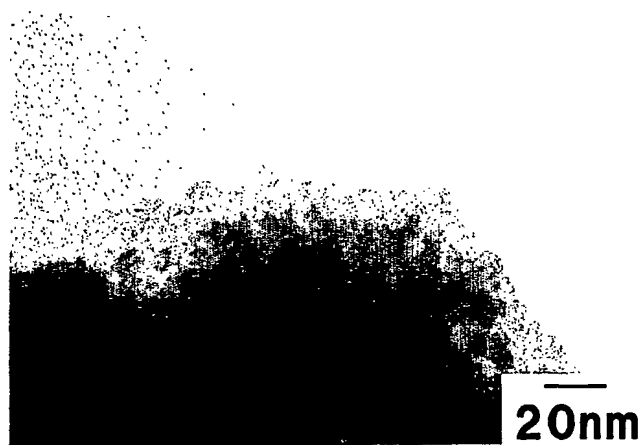
BEST AVAILABLE COPY

FIG. 1

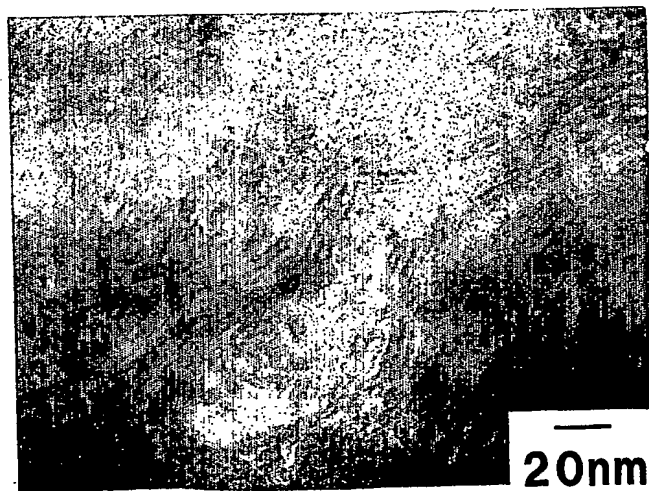
A



B



C



1 / 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/08369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B82B1/00; 3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B82B1/00-3/00, B22F9/00-9/30, C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Web of Science: 1.((noble metal OR gold OR Au OR silver OR Ag OR platinum OR Pt OR palladium Pd OR rhodium OR Rh OR iridium OR Ir) SAME ((nano* SAME tube*) OR nanotube*)),

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-325195 A (NEC Corp.), 10 December, 1996 (10.12.96), Par. Nos. [0007], [0012] to [0014], [0023] to [0027] (Family: none)	1-3, 7-15
A	Physical Review B., Vol.65, No.12, 121401(R), Y. OSHIMA et al., "Evidence of a single-wall platinum nanotube", 15 March, 2002 (15.03.02), the whole document	1-3, 7-15
A	Physical Review Letters, Vol.86, No.10, pages 2046 to 2049, B.Wang et al., "Novel Structures and Properties of Gold Nanowires", 05 March, 2001 (05.03.01), the whole document	1-3, 7-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 07 October, 2003 (07.10.03)	Date of mailing of the international search report 21 October, 2003 (21.10.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/08369

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Science, Vol.289, No.5479, pages 606 to 608, Y.KONDO and K.TAKAYANAGI, "Synthesis and Characterization of Helical Multi-Shell Gold Nanowires", 28 July, 2000 (28.07.00), the whole document	1-3, 7-15
A	Journal of the American Chemical Society, Vol.123, No.40, pages 9904 to 9905, Li YD. et al., "Bismuth nanotubes: A rational low-temperature synthetic route", 10 October, 2001 (10.10.01), the whole document	1-3, 7-15
A	Advanced Materials, Vol.13, No.18, pages 1389 to 1393, Jana NR. et al., "Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template", 14 September, 2001 (14.09.01), the whole document	4-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/08369

Continuation of B. FIELDS SEARCHED

Electronic data base consulted during the international search
(name of data base and, where practicable, search terms used)

2. (surfactant* AND ((nano SAME tube*) OR nanotube*))

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B 8 2 B 1 / 0 0 ; 3 / 0 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B 8 2 B 1 / 0 0 - 3 / 0 0 ,
B 2 2 F 9 / 0 0 - 9 / 3 0 , C 0 1 B 3 1 / 0 2

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Web of Science: 1. ((noble metal OR gold OR Au OR silver OR Ag OR platinum OR Pt OR palladium Pd OR rhodium OR Rh OR iridium OR Ir) SAME ((nano* SAME tube*) OR nanotube*)),
 2. (surfactant* AND ((nano SAME tube*) OR nanotube*))

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 08-325195 A(日本電気株式会社) 1996. 12. 10, [0007], [0012]-[0014], [0023]-[0027], (ファミリーなし)	1-3, 7-15
A	Physical Review B, Vol. 65, No. 12, 121401 (R), Y. Oshima et. al., "Evidence of a single-wall platinum nanotube", 2002. 03. 15, the whole document	1-3, 7-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 10. 03

国際調査報告の発送日

21.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 秀樹

2M

3154

電話番号 03-3581-1101 内線 6480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Physical Review Letters, Vol. 86, No. 10, p. 2046-2049, B. Wang et. al., "Novel Structures and Properties of Gold Nano wires", 2001. 03. 05, the whole document	1-3, 7-15
A	Science, Vol. 289, No. 5479, p. 606-608, Y. Kondo and K. Takayanagi, "Synthesis and Characterization of Helical Multi-Shell Gold Nanowires", 2000. 07. 28, the whole d ocument	1-3, 7-15
A	Journal of the American Chemical Society, Vol. 123, No. 40, p. 990 4-9905, Li YD et. al., "Bismuth nanotubes: A rational low-temperature synthetic route", 2001. 10. 10, the whole document	1-3, 7-15
A	Advanced Materials, Vol. 13, No. 18, p. 1389-1393, Jana NR et. al., "Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Con trolled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanopartic les Using a Surfactant Template", 2001. 09. 14, the whole docum ent	4-6